



TITLE:

# Structural Effects of Aryl Groups in Solvolytic Reactions( Abstract\_要旨 )

AUTHOR(S):

Tsushima, Tadahiko

---

CITATION:

Tsushima, Tadahiko. Structural Effects of Aryl Groups in Solvolytic Reactions. 京都大学, 1971, 工学博士

ISSUE DATE:

1971-07-23

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/213693>

RIGHT:

氏 名	津 島 忠 彦 つ しま ただ ひこ
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 444 号
学位授与の日付	昭 和 46 年 7 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	<b>Structural Effects of Aryl Groups in Solvolytic Reactions</b> (加溶媒分解反応における構造因子としてのアシル基の効果)
論文調査委員	(主 査) 教 授 福 井 謙 一    教 授 米 澤 貞 次 郎    教 授 新 宮 春 男

### 論 文 内 容 の 要 旨

この論文は、加溶媒分解反応における構造因子としてのアシル基の効果に関する知見をまとめたもので、10章からなっている。

第1章においては、炭素陽イオンを経由する加溶媒分解反応の研究に関する歴史的概要を述べて本研究の位置づけを行ない、また  $S_N1$  反応に及ぼす構造因子としての  $\alpha$ - および  $\beta$ -フェニル基の影響、ならびに 2-ノルボルニルおよび 2-ベンゾノルボルネニル基における隣接基関与における問題点を説いている。

第2章においては、第3級  $\alpha$ -アシルシクロアルキルおよびポリシクロアルキルクロリドの加溶媒分解反応速度に及ぼす環の形状とアシル環置換基の効果について述べている。

一連のパラ置換  $\alpha$ -アシル-シクロブチル、-シクロペンチル、-シクロヘキシル、-7-ノルボルニル、および-2-アダマンチルの各クロリドを合成し、90%アセトン中で加水分解速度を測定したところ、各化合物の相対速度の順序は同一置換基については同一で、その置換基効果は置換基数  $\sigma^+$  を用いることによりきわめて良好な直線関係を与える。これより上記各化合物の  $\rho$  値を決定し、これをそれぞれの系のカルボニウムイオン生成における安定化に対する電子要求の尺度と考える可能性につき検討している。さらに第3級  $\alpha$ -アシル体と第2級体との速度比(加水分解速度と加酢酸分解速度との比)を求め、その結果を前記  $\rho$  値の結果と合せて各化合物系の  $S_N1$  反応性を支配する因子について考察している。

第3章においてはベンゼン環上に各種置換基を導入したベンゾノルボルネン-2(エキソ)-p-ブロムベンゼンスルホナートを合成してその加溶媒分解反応を研究している。

この反応の置換基効果は置換基数  $\sigma^+$  を用いることによりきわめて良好な直線関係を与え、 $\rho$  値として -3.26 という値を得ている。

この反応の生成物の解析を行なったところ、置換基が電子供与基の場合はエキソ体のみが得られ、電子吸引的となるにつれてエンド体およびオレフィンの生成が顕著となることを認め、この結果を隣接アシル基の関与によって説明している。光学活性体を用いた場合、この隣接基関与はラセミ化をもたらすことが

判明した。光学活性な6, 7-ジニトロ体の加酢酸分解は4.51%光学活性を保持したエキソ体と、25.7%光学活性を保持したエンゾ体とを与える。この結果、および光学活性の減少速度と p-ブロムベンゼンスルホナートアニオンの生成速度との速度定数の比の測定結果、ならびに6, 7-ジニトロ-3(エキソ)-デッテリオベンゾノルボルネン-2(エキソ)-イル-p-ブロムベンゼンスルホナートの加酢酸分解の結果から、ジニトロベンゼン環は1, 2-転位を行なうこと、ならびにジニトロ体では9% S<sub>N</sub>2 経路が併発することを明らかにしている。

第4章においてはベンゼン環上に各種置換基を導入したベンゾノルボルネン-2(エンド)-p-ブロムベンゼンスルホナートを合成し、その加溶媒分解反応について研究している。加酢酸分解の相対反応性を測定し、エキソ体に比し置接基効果が著しく小さいことを見いだした。また生成物の解析を行ない、主生成物はいずれもエキソ体で置換基によってあまり変化しないこと、ならびにエンド体およびオレフィンの生成は著しく少ないことを明らかにしている。

さらに反応の S<sub>N</sub>1 性および S<sub>N</sub>2 性を検討するために、 $\alpha$ -デッテリオ体を合成し、生成物中における重水素の分布を測定することにより、エンド系では置換基の電子吸引性の増加とともに S<sub>N</sub>2 性が顕著に増すことを明らかにしている。またこの系における  $\rho$  値は-1.60 で、エキソ系に比してきわめて小さいことを考えあわせてエンド系においては隣接アリル関与は起りにくいとしている。

第5章においてはベンゾノルボルネン-2(エキソ)-および-2(エンド)-イル-p-ブロムベンゼンスルホナートならびにそのベンゼン環上にニトロ基を有する化合物の3位置に重水素置換をしたものを合成し、第二次  $\beta$  同位体効果を測定している。その結果、同位体効果はエキソ系ではエンド系に比して顕著に小さいがジニトロ基導入によりかなり増大し、ジニトロ体ではエンド重水素は同位体効果に寄与しないこと、ならびにエンド系では典型的な S<sub>N</sub>1 型同位体効果を示し、ジニトロ基の導入により効果が減少し、配座依存性が認められないことなどの諸事実を明らかにしている。

第6章においてはエキソ-シス-ベンゾノルボルネン-2, 3-ジオールの p-トルエンスルホン酸ジエステルおよびその 6-メトキシ誘導体を合成し、その加酢酸分解を行なっている。この結果を対応するノルボルナン体およびノルボルネン体のジエステル、ならびにベンゾノルボルネノールのエステルと比較し、ベンゼン環も二重結合と同様に加速効果を示すこと、およびベンゼン環と二重結合との間に大きな加速効果の差が存在しないことなどの事実を見いだしている。また生成物の解析を行ない、半減期においてモノアセトキン体を主として生成すること、および無限期で転位ジアセトキン体のみを与えることを明らかにしている。

第7章においては9, 10-ジヒドロ-9, 10-メタノアンスラセン-11-オンをつくり、これを還元して11-オールとし、アセチル化の後ニトロ化を行ない、2-ニトロ-9, 10-ジヒドロ-9, 10-メタノアンスラセン-11-(シンおよびアンチ)-オールの p-ブロムベンゼンスルホン酸エステルを合成し、その加酢酸分解を行なった。シンおよびアンチ体から得られる生成物はすべて立体保持体のみであって反転体は得られないこと、およびアンチ体の反応性はシン体のそれに比しきわめて小さいことなどの事実を明らかにしている。

第8章においてはシンおよびアンチ-9-ベンゾノルボルネニル-p-ブロムベンゼンスルホナートの加酢酸分解反応性について量子化学的な考察を行なった結果について述べ、ベンゼン環の置換基効果に関する実

験結果と計算結果とを比較し、これらのあいだの並行関係をみいだしている。

第9章においては7-ノルボルネン-p-ブロムベンゼンスルホナートおよび関連化合物のカルボニウムイオン生成のエネルギーを量子化学的に求め、隣接基関与の大小についての実験結果と比較して両者のあいだに定性的一致が見られるとしている。

第10章は結論であって、各章の結果をまとめている。

## 論文審査の結果の要旨

環状化合物の加溶媒分解反応性を支配する因子については、従来種々異なった解釈が行なわれ、なお多くの疑問点が残されている。著者は現在注目されているいくつかの問題点をとりあげ、環状化合物におけるフェニル基効果を利用する方法を用いてこれらを解明しようとした。

本研究におけるフェニル基効果は、 $\alpha$ -フェニル基効果と $\beta$ -フェニル基効果とに大別される。これまで環状化合物の加溶媒分解の研究は、第2級体を中心に行なわれ、第3級体についての研究は少なかったが、著者はフェニル置換第3級体によって $\alpha$ -フェニル基の効果をしらべ、反応性を支配する因子について検討した。カルボニウムイオン生成に対する電子要求度の一つの尺度として反応定数 $\rho$ 値を用いることを試み、環状構造の差違がもたらす $\rho$ 値への影響から、反応性に及ぼす構造上の因子について論じ、7-ノルボルニル化合物では角度歪み、シクロブチル化合物では角度歪みのほかにねじれ歪みも重要であることを指摘した。

$\beta$ -フェニル基の効果に関して、著者はベンゾノルボルネン化合物を用いて研究しているが、この化合物の加溶媒分解反応の研究は、これまで著者らが中心となって発展させたものである。

著者はエキソ体とエンド体とを用い、反応の速度と生成物について両者の比較を行なっている。まずエキソ体では、エンド体に比しベンゼン環上の置換基の影響が大きく、得られた $\rho$ 値は $\beta$ -フェニル基効果としてはこれまで知られている最高値を示すことをみだし、ベンゼン環と反応中心とのあいだに強いホモ共役が存在するとしている。この結論は、生成物の解析、光学活性化合物および重水素化合物を用いた反応、溶媒効果などの研究により、さらに詳細に検討され、ベンゼン環の電子的变化が、反応機構に重大な関わりをもつことを明らかにしている。さらに電子吸引基の導入によって反応が $S_N1$ から $S_N2$ に推移する傾向を示すこと、ジニトロ置換ベンゼン環では、 $\beta$ -フェニル基効果が著しく小さいことなどの事実をもみいだしている。これに対しエンド体についての研究は、 $\beta$ -フェニルエチル系における隣接フェニル基効果のほとんどみられない例として重要であって、生成物の解析および重水素化体を用いた反応により、ワグナー・メルワイン転位を経由する経路と求核的溶媒の関与との交錯を考慮する独自の反応機構を提唱している。著者はさらにこれらの実験的研究に関連して、不飽和結合や小員環の隣接の効果について量子化学的考察をも加えている。

著者はまた第二次重水素同位体効果に関し、重要な知見を得ている。すなわちベンゾノルボルネン-2(エキソおよびエンド)一体の加溶媒分解において、3-位置の重水素置換を行なったものについて研究を行ない、第二次 $\beta$ -重水素同位体効果が隣接フェニル基の関与により鋭敏に支配されること、エキソ体では同位体効果が配座依存性を示すことなどを認めている。

さらに著者は、ベンゾノルボルネンジオールのジエステルを加溶媒分解を行ない、ジカチオン中間体を經由する機構の可能性に対して否定的な結論を得、段階的機構を提唱している。またこの機構においてホモベンジル位の反応性は第二のエステル基導入により低下するが、その場合ホモベンジル共役により安定化はより強く発現されることを認めている。

橋構造フリッピング (bridge flipping) によるカルボニウムイオン相互異性化に関しても、著者は興味ある結果を得ている。すなわち非対称のジベンゾノルボルナジエン誘導体を用いる研究により、この相互異性化の隣接フェニル基の関与による阻害は、ベンゼン環へのニトロ置換基の導入によっても克服されないこと、およびニトロ基に対してシンおよびアンチの異性体において著しい反応性の相違がみられることを述べている。

以上の研究に用いられた化合物は、ほとんど新化合物で、とくに合成化学上意義あるものも多く、また反応面から考えても、ジベンゾノルボルネン化合物合成過程におけるディールス・アルダー反応、重水素置換反応、橋環状化合物における芳香族置換反応などは、いずれも新らしい知見を加えるものといえる。

本研究において明らかにされた以上の結果は、これまでこの分野の研究者によって広く引用され基本的な成果として評価されている。

このようにこの研究は、環状化合物の加溶媒分解反応における隣接アリル基の効果について、適切巧妙なモデル化合物を用いることによって反応点の立体的環境を明確にしつつ実験を行ない、この方面のいくつかの問題点に関し、独自の新規性をもつ多くの知見を加えたものであって、学術上實際上寄与するところが大きい。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。